

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/18526 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C08F 283/06, C08L 51/08, C11D 3/00

C11D 3/37,

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10000

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 42 815.0 30. August 2000 (30.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HUFF, Jürgen** [DE/DE]; Hagellochstr. 48, 67063 Ludwigshafen (DE). **MOHR, Bernhard** [DE/DE]; Obere Seegasse 12, 69124 Heidelberg (DE). **KISTENMACHER, Axel** [DE/DE]; Wellspring 138, 67098 Bad Dürkheim (DE). **KOLTZENBURG, Sebastian** [DE/DE]; Berliner Str. 33, 67165 Waldsee (DE). **MÜLLER, Christine** [DE/DE]; Gartenstr. 13, 67063 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF GRAFTED POLYALKYLENE OXIDES AS GREYING INHIBITORS WHEN WASHING

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON GEPFROPFTEN POLYALKYLENOXIDEN ALS VERGRAUUNGSINHIBITOREN BEIM WASCHEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of grafted polymers as greying inhibitors during the washing and aftertreatment of textile goods. Said polymers are obtained by polymerising A) 10 to 95 wt. % of grafted monomers containing, in relation to A), a) 1 to 99 wt. % of at least one vinyl ester, b) 1 to 99 wt. % of at least one N-vinyl lactam, c) 0 to 90 wt. % of at least one other monoethylenically unsaturated monomer which can be copolymerised with monomers a) and b), and d) 0 to 5 wt. % of at least one monomer having at least two ethylenically unsaturated, non-conjugated double bonds in the molecule, in the presence of A) 5 to 90 wt. % of at least one polymer B), chosen from polyalkylene oxides containing at least 3 units of a C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> alkylene oxide, and polytetrahydrofuranes containing at least 3 units of tetramethyl oxide units, and the mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Polymerisation von A) 10 bis 95 Gew.-% Pfropfmonomeren A) enthaltend, bezogen auf A), a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylesters, b) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams, c) 0 bis 90 Gew.-% mindestens eines anderen, mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen im Molekül in Gegenwart von A) 5 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polymerisates B), ausgewählt aus Polyalkylenoxiden, die mindestens 3 Einheiten eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids enthalten, und Polytetrahydrofuranen, die mindestens 3 Tetramethylenoxideinheiten enthalten, und deren Mischungen, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Textilgut.

WO 02/18526 A1

Verwendung von gepfropften Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch Polymerisation von

- 10 A) 10 bis 95 Gew.-% Pfropfmonomeren A) enthaltend, bezogen auf A),
- 15 a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylesters,  
b) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinylactams,  
c) 0 bis 90 Gew.-% mindestens eines anderen, mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und  
20 d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen im Molekül

in Gegenwart von

- 25 B) 5 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polymerisates B), ausgewählt aus Polyalkylenoxiden, die mindestens 3 Einheiten eines C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids enthalten, und Polytetrahydrofuranen, die mindestens 3 Tetramethylenoxideinheiten enthalten, und deren Mischungen,
- 30 als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Textilgut.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der genannten Pfropfpolymerisate als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln, sowie Waschmittel, die diese Pfropfpolymerisate enthalten.

Zur Vergrauung führen während des Waschprozesses abgelöste Schmutz-, Fett- oder Farbpartikel, die aus der Waschflotte wieder  
40 auf das Waschgut aufziehen. Dieser Vorgang ist meist irreversibel; eine nachfolgende Wäsche ist nicht in der Lage, diesen Schmutz wieder zu entfernen. Vergrauung tritt vor allem bei Geweben auf, die Synthefasern enthalten, insbesondere bei Textilien, die Polyesterfasern enthalten. Phosphate als wesentliche  
45 Waschmittelbestandteile wirken wasserenthärtend und darüber hinaus als Vergrauungsinhibitoren. Aufgrund gesetzgeberischer Maßnahmen ist es in vielen Ländern erforderlich, den Gehalt an Phos-

phaten in Waschmitteln stark herabzusetzen bzw. phosphatfreie Waschmittel anzubieten. Das Fehlen der Phosphate führt zu einer stärkeren Vergrauung.

- 5 Dem wird durch spezielle phosphatfreie, vergrauungsinhibierend wirkende Zusatzstoffe im Waschmittel entgegengewirkt. Manche dieser Zusatzstoffe verbessern außerdem die Schmutzablösung während des Waschvorgangs und verbessern so das Waschergebnis.
- 10 Aus der WO-A-00/18375 ist bekannt, Pfropfpolymerisate als Überzugs- oder Bindemittel in pharmazeutischen Darreichungsformen wie Tabletten, Kapseln, etc. zu verwenden. Die Pfropfpolymerisate werden durch Polymerisieren von Vinylestern von C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren und ggf. N-Vinyllactamen in Gegenwart von Polyethern erhalten.
- 15 halten. Die Verwendung als Vergrauungsinhibitor in Waschmitteln wird nicht beschrieben.

- Aus der EP-A-87 671 ist bekannt, ungepfropfte Copolymerisate aus Vinylestern einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäure, N-Vinyllactam, basische Gruppen enthaltende Monomeren und ggf. Comonomeren, als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Textilgut zu verwenden, das Synthefasern enthält.
- 20

- Aus der EP-A-219 048 ist die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Textilgut bekannt, das Synthefasern enthält. Die Pfropfpolymerisate werden durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden mit Vinylacetat erhalten.
- 25

- 30 Aus der EP-A-285 037 ist eine gleichlautende Verwendung bekannt, wobei die Pfropfpolymerisate durch Pfropfen von einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenoxiden mit einem Ester, ausgewählt aus Vinylestern einer gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäure, Methyl- und Ethylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure, erhalten werden.
- 35

- Aus der EP-A-285 038 ist eine gleichlautende Verwendung bekannt, wobei die Pfropfpolymerisate durch Pfropfen von Polyalkylenoxiden mit N-Vinylpyrrolidon und einem Ester, ausgewählt aus Vinylestern einer gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäure, Methyl- und Ethylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure, erhalten werden.
- 40

- Die vergrauungsinhibierende Wirkung der vier letztgenannten Polymerisate des Standes der Technik ist im allgemeinen zufriedenstellend. Jedoch sind die schmutzablösenden Eigenschaften (soil release) dieser Polymerisate in vielen Fällen unzureichend, d.h.
- 45

diese Polymerisate erleichtern die Schmutzablösung während des Waschprozesses nicht immer in ausreichendem Maße.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen.

- 5 Insbesondere sollten Polymerisate bereitgestellt werden, deren schmutzablösende Wirkung verbessert ist.

- Insbesondere bestand die Aufgabe, Polymerisate bereitzustellen, die unter Erhalt der guten Vergrauungsinhibierung einen besseren  
10 Soil Release aufweisen, d.h. die verbesserten Soil-Release-Eigenschaften sollte nicht auf Kosten der Vergrauungsinhibierung erzielt werden.

- Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden. Wei-  
15 terhin wurden die Verwendung der genannten Pfropfpolymerisate als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln sowie Waschmittel, die diese Pfropfpolymerisate enthalten, gefunden.

- Die Pfropfpolymerisate sind erhältlich, indem man Pfropfmonomere  
20 A) in Gegenwart von Polymerisaten B) polymerisiert. Es handelt sich demnach um eine Pfropfpolymerisation, bei der die Pfropfmonomeren A) auf die Polymerisate B) gepfropft werden.

- Der Anteil der Pfropfmonomere A) beträgt 10 bis 95, bevorzugt 20  
25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von Monomeren A) und Polymerisaten B). Dementsprechend beträgt der Anteil der Polymerisate B) 5 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die genannte Gesamtmasse.

- 30 Die Pfropfmonomeren A) enthalten, bezogen auf A),

- a) 1 bis 99, bevorzugt 10 bis 90 und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Vinylesters,  
b) 1 bis 99, bevorzugt 5 bis 90 und insbesondere 10 bis 40  
35 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams,  
c) 0 bis 90 Gew.-% mindestens eines anderen, mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und  
d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei  
40 ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen im Molekül.

Es versteht sich, daß sich die Summe von A) und B), und die Summe von a) bis d), jeweils zu 100 Gew.-% ergänzt.

Geeignete Vinylester a) sind beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Bevorzugt verwendet man Vinylacetat und Vinylpropionat, insbesondere Vinylacetat. Es kann ein Vinylester allein oder eine Mischung mehrerer Vinylester eingesetzt werden.

Geeignete N-Vinyllactame b) sind N-Vinyllactame mit 5 bis 13 Kohlenstoffatomen im Lactamring. Beispiele sind N-Vinylbutyrolactam, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylvalerolactam und N-Vinyllauro lactam. Bevorzugt verwendet man N-Vinylcaprolactam. Es kann ein N-Vinyllactam allein oder eine Mischung mehrerer N-Vinyllactame eingesetzt werden.

Die Pfropfmonomere A) können darüber hinaus gegebenenfalls die Monomere c) und/oder d) enthalten.

Falls copolymerisierbare Monomere c) verwendet werden, beträgt die bevorzugt verwendete Menge 5 bis 80, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfmonomeren A).

Geeignete copolymerisierbare Monomere c) (nachfolgend als Comonomere bezeichnet) sind beispielsweise Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Vorzugsweise verwendet man N-Vinylformamid. Die einpolymerisierten Monomereinheiten können teilweise oder vollständig hydrolysiert werden.

Weitere geeignete Comonomere c) sind die Ester, Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren. Geeignete Amide sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie die basische (Meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Andere geeignete Comonomere c) sind die Ester der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkoholen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder mit Glykolen bzw. Polyglykolen, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole mit einer ethylenisch

ungesättigten Carbonsäure verestert ist, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylate, Hydroxybutylacrylate, Hydroxypropylmethacrylate, Hydroxybutylmethacrylate, sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Mole-  
gewichts von 1500 bis 10 000. Weiterhin geeignet sind die Ester  
von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen,  
wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat,  
Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethyl-  
aminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylamino-  
propylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutyl-  
acrylat, Diethylaminobutylacrylat, Dimethylaminopentylacrylat,  
Dimethylaminoneopentylmethacrylat und Dimethylaminohexylacrylat.  
Die basischen Acrylate und Acrylamide werden in Form der freien  
Basen, der Salze mit Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure  
und Salpetersäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Ge-  
eignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethyl-  
sulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid, Benzylchlorid oder Diethyl-  
sulfat.

Geeignete Comonomere c) sind auch monoethylenisch ungesättigte  
Mono- und Dicarbonsäuren(anhydride) mit 3 bis 6 Atomen, wie  
Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure(anhydrid),  
Fumarsäure, Itakonsäure(anhydrid) und Zitraconsäure(anhydrid).

Weiterhin sind als Comonomere c) geeignet N-Vinylpyrrolidon,  
Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte  
N-Vinylimidazole, wie N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methyl-  
imidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und  
N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimida-  
zolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Viny-  
limidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit  
Mineralsäuren neutralisierter oder in quaternisierter Form einge-  
setzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat,  
Diethylsulfat, Benzylchlorid, Methylchlorid oder Ethylchlorid  
vorgenommen wird.

Schließlich eignen sich als Comonomere c) Sulfogruppen enthal-  
tende Monomere, wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Meth-  
allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropyl-  
ester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester und 2-Acryl-  
amido-2-methylpropansulfonsäure. Die Säuregruppen aufweisenden  
Verbindungen können in Form der freien Säuren, der Ammonium-, Al-  
kalimetall- und Erdalkalimetallsalze bei der Pfropfpolymerisation  
eingesetzt werden.

Von den Comonomeren c) werden Acrylnitril, N-Vinylpyrrolidon und  
Acrylsäure bevorzugt.

Es versteht sich, daß auch Mischungen mehrerer Comonomere c) verwendet werden können.

Eine Modifizierung der Pfcopolymerisate kann dadurch erreicht werden, daß man die Monomere a) und b) und ggf. c) mit einem mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht-konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren d) in Gegenwart der Polymerisate B) copolymerisiert. Die Monomere d) werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Die Mitverwendung der vernetzenden Monomeren d) bewirkt in der Regel eine Erhöhung der K-Werte der Copolymerisate.

Falls vernetzende Monomere d) verwendet werden, beträgt die bevorzugt verwendete Menge 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfcopolymerisate A).

Geeignete vernetzende Monomere d) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat, sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Bevorzugte vernetzende Monomere d) sind wasserlösliche Monomere, wie Glykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts (Zahlenmittel) von 300 bis 10 000.

Es versteht sich, daß auch Mischungen mehrerer vernetzender Monomere d) verwendet werden können.

Die Polymerisation der Pfcopolymerisate A) erfolgt erfindungsgemäß in Gegenwart mindestens eines Polymerisates B), welches ausgewählt ist aus

- i) Polyalkylenoxiden, die mindestens 3 Einheiten eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids enthalten, und
- ii) Polytetrahydrofuranen, die mindestens 3 Tetramethylenoxideinheiten enthalten,

und Mischungen der Polyalkylenoxide i) und der Polytetrahydrofurane ii).

Solche Polyalkylenoxide i) und Polytetrahydrofurane ii) sind bekannt.

Von besonderem Interesse sind die Homo- und Copolymerisate von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden. Sie werden beispielsweise durch Homo- oder Copolymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, n-Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid hergestellt. Bei den Copolymerisaten kann es sich entweder um statistische Copolymerisate handeln, wenn man Mischungen aus mindestens 2 Alkylenoxiden polymerisiert oder um Blockcopolymerisate, wenn man zunächst ein Alkylenoxid, beispielsweise Ethylenoxid, polymerisiert und dann ein anderes Alkylenoxid polymerisiert, z.B. Propylenoxid. Die Blockcopolymerisate können beispielsweise dem Typ AB, ABA oder BAB zugeordnet werden, wobei A beispielsweise ein Polyethylenoxidblock und B ein Polypropylenoxidblock bedeutet. Diese Copolymerisate können gegebenenfalls außerdem noch n-Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid einpolymerisiert enthalten.

Die Polyalkylenoxide i) enthalten mindestens 3 Alkylenoxideinheiten im Molekül. Die Polyalkylenoxide können beispielsweise bis zu 50 000 Alkylenoxideinheiten im Molekül enthalten. Bevorzugt kommen solche Polyalkylenoxide in Betracht, die 3 bis 1000 Alkylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Bevorzugt sind Polyalkylenoxide eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 200 bis 50 000, insbesondere 200 bis 15 000.

Die Polytetrahydrofurane ii) enthalten mindestens 3 Tetramethylenoxideinheiten im Molekül, beispielsweise 3 bis 200, vorzugsweise 3 bis 100 Tetramethylenoxideinheiten.

Bevorzugt zum Einsatz gelangende Polymerisate B) sind Homo- oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid sowie statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die durch Copolymerisieren eines Mischgases aus Ethylenoxid und Propylenoxid erhältlich sind.

Besonders bevorzugt verwendet man Homopolymerisate von Ethylenoxid (= Polyethylenglykole), insbesondere solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 15 000.

Unter Polyalkylenoxiden sollen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Additionsprodukte von C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden an Alkohole, Carbonsäuren, Phenole und Amine verstanden werden. Diese Additionsprodukte erhält man durch Umsetzung der C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxide mit den entsprechenden Alkoholen, Carbonsäuren, Phenolen bzw. Aminen.



Für die Umsetzung mit den Alkylenoxiden geeignete Alkohole haben beispielsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, Decanol, Dodecanol, Palmitylalkohol, Cetylalkohol und Stearyl-  
5 alkohol. Von technischem Interesse sind insbesondere die nach dem Oxoverfahren erhältlichen Alkohole, z.B. C<sub>10</sub>-Alkohole, C<sub>13</sub>-Oxoalkohole oder native Alkohole wie C<sub>10</sub>/C<sub>18</sub>-Talgfettalkohole. Außer den genannten einwertigen Alkoholen kann man selbstverständlich auch 2- und mehrwertige Alkohole einsetzen, z.B. Glykol, Glyce-  
10 rin, Erythrit, Pentaerythrit und Sorbit. Die Alkohole werden üblicherweise im Molverhältnis 1:3 bis 1:200 mit mindestens einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxid umgesetzt.

Für die Umsetzung mit den Alkylenoxiden geeignete Carbonsäuren  
15 sind insbesondere Fettsäuren, bevorzugt solche mit 8 bis 10 C-Atomen im Molekül. Beispiele sind Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure und Ölsäure.

20 Für die Umsetzung mit den Alkylenoxiden geeignete Phenole sind beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenole, wie n-Decylphenol, n-Octylphenol, Isobutylphenol und Methylphenol.

Für die Umsetzung mit den Alkylenoxiden geeignete Amine sind z.B.  
25 sekundäre C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Amine, wie Di-n-Butylamin, Di-n-Octylamin, Dimethylamin und Distearylamin. Das Molverhältnis von Amin zu mindestens einem Alkylenoxid beträgt in der Regel 1:3 bis 1:200 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1:3 bis 1:100.

30 Bei den Additionsprodukten von Alkylenoxiden an Alkohole, Phenole, Säuren oder Amine kann man die Alkylenoxide in Form eines Mischgases an die vorstehend genannten Verbindungen addieren, oder man führt die Umsetzung zunächst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid durch. Ebenso ist es möglich, zu-  
35 nächst Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid an die genannten Verbindungen zu addieren. Außer Ethylenoxid und Propylenoxid kann man jeweils gegebenenfalls noch Isobutylenoxid und/oder n-Butylenoxid addieren. Bei der nacheinander erfolgenden Addition der Alkylenoxide entstehen Blockcopolymerisate.

40

In manchen Fällen kann es außerdem noch von Vorteil sein, die freien OH-Gruppen der Alkoxylierungsprodukte mit einer Endgruppe zu verschließen. Der Endgruppenverschluß kann beispielsweise mit einem Alkylrest unter Ausbildung einer Ethergruppe erfolgen.

45 Beispielsweise kann man die Alkoxylierungsprodukte mit Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat umsetzen. Die endständigen

OH-Gruppen können gegebenenfalls auch durch Umsetzung mit Carbonsäuren, z.B. Essigsäure oder Stearinsäure, verestert werden.

Es kann auch eine Mischung mehrerer Polymerisate B) eingesetzt werden.

Die Polymerisation der Pfropfmonomere A) auf die Polymerisate B) kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von inerten Lösemitteln oder inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Löse- oder Verdünnungsmitteln meistens zu uneinheitlichen Polymerisaten führt, ist die Polymerisation in einem inerten Löse- oder Verdünnungsmittel bevorzugt. Die Konzentration der Komponenten A) und B) beträgt bei der Pfropfpolymerisation in Gegenwart von inerten Löse- oder inerten Verdünnungsmitteln 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%.

Geeignet sind beispielsweise solche inerten Löse- oder Verdünnungsmittel, in denen die Polymerisate B) suspendiert werden können und welche die Pfropfmonomeren A) lösen. In diesen Fällen liegen die Pfropfpolymerisate nach der Polymerisation in suspendierter Form vor und können leicht durch Filtration in fester Form isoliert werden.

Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, o-, m-, p-Xylol und Isomerengemische, Ethylbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Dodecan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, sowie Mischungen der genannten Kohlenwasserstoffe und Benzinfraktionen, die keine polymerisierbaren Monomeren enthalten. Außerdem eignen sich Chlorkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorethan, Dichlorethan und Tetrachlorethan.

Bei der beschriebenen Arbeitsweise, bei der die Polymerisate B) in einem inerten Verdünnungsmittel suspendiert sind, setzt man vorzugsweise die Polymerisate B) in wasserfreier Form ein.

Eine bevorzugte Art der Herstellung der Pfropfpolymerisate ist die Lösungs- und die Suspensionspolymerisation, wobei die Polymerisate B), die Pfropfmonomeren A) und das gebildete Pfropfpolymerisat zumindest dispergiert, vorzugsweise in gelöster Form vorliegen. Für die Lösungspolymerisation eignen sich beispielsweise inerte Lösemittel, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Wasser sowie Mischungen der genannten inerten Lösemittel.

## 10

Die Pfropfpolymerisation der Komponenten A) und B) erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei 5 kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Reaktionsteilnehmer, die vorzugsweise in einem inerten Verdünnungsmittel vorliegen, diskontinuierlich copolymerisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und dann die 10 Reaktion ablaufen läßt. Diese Temperaturen liegen dabei üblicherweise im Bereich von 40 bis 180°C.

Die Zugabereihenfolge der Monomeren a) bis d) ist beliebig. Beispielsweise kann man alle oder einen Teil der Monomeren 15 gleichzeitig zugeben oder dies nacheinander tun. So kann man z.B. den Vinylester a) und das N-Vinyllactam b) zusammen oder zuerst den Vinylester a) und danach das N-Vinyllactam b) oder umgekehrt erst das N-Vinyllactam b) und dann den Vinylester a) zugeben.

20 Die Zugabe kann diskontinuierlich (z.B. als Einmaldosierung oder absatzweise in mehreren Portionen im Verlauf der Polymerisation) oder kontinuierlich sein. Ein kontinuierlicher Zulauf kann über die Zulaufzeit betrachtet z.B. zeitlich konstant (linear), ansteigend oder abnehmend sein, wobei der Anstieg bzw. die Abnahme 25 z.B. linear, exponentiell, einer Treppenfunktion oder einer anderen mathematischen Funktion gehorchend sein kann.

Diese Angaben zur Art und Weise der Zugabe gelten in sinngemäß auch für die weiter unten genannten Initiatoren, Initiator-Aktivatoren, Regler und sonstigen für die Polymerisation erforderlichen 30 üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe.

Um den Verlauf der Polymerisationsreaktion besser kontrollieren zu können, gibt man in einer bevorzugten Ausführungsform die Monomeren a) bis d) bei der gewünschten Polymerisationstemperatur 35 dem polymerisierenden Gemisch kontinuierlich oder absatzweise in dem Maße zu, daß die Polymerisation in dem gewünschten Temperaturbereich gut kontrollierbar ist. Bevorzugt ist eine Art der Zugabe der Monomeren a) bis d), bei der man im Polymerisationsreaktor zunächst die Polymerisate B) oder zumindest einen Teil 40 der Polymerisate B) im Reaktor vorlegt und darin unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man über einen Zeitraum von z.B. etwa 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden, die Monomeren a) und 45 b) sowie ggf. c) und/oder d) sowie den Initiator und gegebenenfalls einen Regler zu. Eine derartige Vorgehensweise wird beispielsweise beim Polymerisieren der Komponenten A) und B) in

einem inerten Verdünnungsmittel, in dem die Komponente B) suspendiert ist, sowie auch bei der in Lösung durchgeführten Polymerisation angewendet.

- 5 Bei der Lösungs- bzw. Suspensionspolymerisation in wäßrigem Medium geht man beispielsweise so vor, daß man mindestens einen Teil der Polymerisate B) in wäßrigem Medium vorlegt und die Monomeren a) bis d) kontinuierlich oder absatzweise dem polymerisierenden Reaktionsgemisch zufügt.

10

Die Polymerisationsreaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

- Bei der Polymerisationsreaktion liegen die Temperaturen üblicherweise in dem Bereich von 40 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 150°C und insbesondere bei 60 bis 110°C. Sobald die Temperatur bei der Polymerisationsreaktion oberhalb der Siedepunkte des inerten Verdünnungs- oder Lösemittels oder der Monomeren liegt, wird die Polymerisation vorteilhaft unter Druck durchgeführt.

20

- Die Herstellung der Pfropfpolymerisate kann in den üblichen Polymerisationsvorrichtungen erfolgen. Hierzu verwendet man beispielsweise Rührkessel, die mit einem Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpulsgegenstromrührer ausgestattet sind. Insbesondere bei der Polymerisation in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln kann es vorteilhaft sein, die Polymerisation in Knetern durchzuführen. Ebenso kann es notwendig sein, in einem Knetter zu polymerisieren, wenn man bei hohen Konzentrationen arbeitet.

30

Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die Pfropfmonomeren A) in Gegenwart von Polymerisaten B) bevorzugt radikalisch polymerisiert. Dazu werden radikalbildende Initiatoren mitverwendet.

35

- Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugsweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche Initiatoren oder Mischungen von wasserlöslichen und

wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann in der organischen Phase löslich.

Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man 5 beispielsweise die dafür aufgeführten Initiatoren verwenden.

Temperatur 40 bis 60°C:

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, tert.-  
10 Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid.

Temperatur 60 bis 80°C:

15 tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril).

Temperatur 80 bis 100°C:

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylper-  
20 maleinat, 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat.

Temperatur 100 bis 120°C:

Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropyl-  
25 carbonat, tert.-Butylperacetat, Wasserstoffperoxid.

Temperatur 120 bis 140°C:

2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid.  
30

Temperatur >140°C:

p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid.

35 Verwendet man zusätzlich zu den genannten Initiatoren noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Nickel- und Chromsalze, oder organische Verbindungen, wie Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, so können die Halbwertszeiten der angegebenen radikalbildenden In-  
40 itiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von z.B. etwa 5 ppm Kupfer-II-acetylacetonat bereits so aktivieren, daß bereits bei 100°C polymerisiert werden kann. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann auch beispielsweise von Verbindungen wie  
45 Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden.

## 13

Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren a) bis d), verwendet man in der Regel 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren.

5

Als Redoxkomponenten setzt man 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse von Monomeren A) und Polymerisaten B), der reduzierend wirkenden Verbindungen zu. Die genannten Schwermetalle werden im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis

10 10 ppm, bezogen auf die genannte Gesamtmasse, eingesetzt.

Es kann vorteilhaft sein, eine Kombination aus Initiator, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen.

- 15 Die Pfropfpolymerisation der Pfropfmonomeren A) kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenenfalls in Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Fotoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um
- 20 Verbindungen, wie Benzoin und Benzoinether,  $\alpha$ -Methylbenzoin oder  $\alpha$ -Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplett-Sensibilisatoren, wie Benzylidiketale, können verwendet werden. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie Kohlen-
- 25 bogenlampen, Quecksilberdampflampen oder Xenonlampen, auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

- Um Polymerisate mit niedrigem K-Wert herzustellen, wird die Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende organische Verbindungen. Hierzu gehören
- 30 beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler
- 35 eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man
- 40 davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren a) bis d).

- Man erhält Pfropfpolymerisate, die, soweit sie in Wasser löslich sind, bevorzugt K-Werte von 5 bis 150, vorzugsweise 10 bis 150
- 45 und insbesondere 10 bis 50, haben (bestimmt nach H. Fikentscher,

Cellulosechemie, Band 13. 58-64 und 71-74 (1932) an einer 1 gew.-%igen Lösung in Aceton bei 25°C).

Die nach den oben angegebenen Verfahren herstellbaren Pfropf-  
5 polymerisate sind üblicherweise farblose bis bräunlich gefärbte  
Produkte. Sie liegen beim Polymerisieren in wäßrigem Medium als  
Dispersionen oder Polymerlösungen vor. In Abhängigkeit von der  
jeweiligen Zusammensetzung der Pfropfpolymerisate handelt es sich  
dabei in der Regel um niedrigviskose bis pastöse wäßrige Lösungen  
10 oder wäßrige Dispersionen.

In einer möglichen Ausführungsform der Erfindung kann man nach  
erfolgter Pfropfpolymerisation der Pfropfmonomeren A) in Gegen-  
wart der Polymerisate B), die aufgepfropften Vinylester a) des  
15 Pfropfpolymerisates zumindest teilweise hydrolysieren. Das  
Pfropfpolymerisat wird demnach gegebenenfalls einer zumindest  
teilweisen Hydrolyse unterworfen. Bei dieser Hydrolyse werden die  
Estergruppen der aufgepfropften Vinylester a) hydrolysiert. Falls  
eine Hydrolyse erfolgt, werden bevorzugt 1 bis 100, insbesondere 1  
20 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 20 mol-% der Estergruppen  
hydrolysiert. Die Hydrolyse führt zu Vinylalkohol-Einheiten ent-  
haltenden Pfropfpolymerisaten.

Die Hydrolyse kann beispielsweise durch Zugabe einer Base, wie  
25 Natronlauge oder Kalilauge, oder auch durch Zugabe von Säuren,  
wie Mineralsäuren (etwa Salz-, Schwefel-, oder Phosphorsäure),  
Methansulfonsäure, Ameisensäure oder Milchsäure, und gegebenen-  
falls Erwärmen der Mischung vorgenommen werden. Die genannten Ba-  
sen bzw. Säuren werden in üblichen Mengen verwendet, sodaß sich  
30 nähere Angaben erübrigen.

Man verwendet die Pfropfpolymerisate erfindungsgemäß zum Waschen  
und Nachbehandeln von Textilgut, insbesondere von Textilgut, das  
Synthesefasern enthält. Beispiele für Synthesefasern sind Poly-  
35 esterfasern, Polyamidfasern, Polyacrylfasern und andere übliche  
Kunstfasern.

Die Pfropfpolymerisate werden als vergrauungsinhibierender Zusatz  
in Waschmitteln verwendet. Man verwendet sie insbesondere als Zu-  
40 satz zu pulverförmigen oder flüssigen Waschmitteln in Mengen von  
üblicherweise 0,05 bis 15, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen  
auf die Waschmittelformulierungen.

Sie wirken in der Waschmittelflotte als Vergrauungsinhibitoren  
45 und als Zusatz, der die Schmutzablösung (Soil Release) fördert.  
Von besonderem Interesse sind die erfindungsgemäßen Polymerisate  
als Zusatz in phosphatfreien und phosphatreduzierten Pulver-

## 15

Waschmitteln und in Flüssig-Waschmitteln sowie in Wäschenachbehandlungsmitteln, z.B. Weichspülern. Phosphatreduzierte Waschmittel enthalten weniger als 25 Gew.-% Phosphat.

- 5 Die Pfropfpolymerisate können dabei in Form eines Granulats, einer Paste, einer hochviskosen Masse, als Dispersion oder als Lösung in einem Lösungsmittel der Waschmittelformulierung zugegeben werden. Die Pfropfpolymerisate können auch an der Oberfläche von Stellmitteln, z.B. Natriumsulfat, oder Gerüststoffen (z.B. 10 Zeolithen) sowie anderen festen Hilfsstoffen der Waschmittelformulierung adsorbiert werden.

- Handelsübliche, pulverförmige Waschmittel, deren Phosphatgehalt unter 25 Gew.-% liegt, bzw. Waschmittel, die überhaupt phosphatfrei sind, enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Tenside, 15 z.B. C<sub>8</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylphenolethoxylate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>20</sub>-Alkanolethoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Polyalkylenoxide sind bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 50 bis 60°C feste Stoffe und gut in Wasser löslich 20 bzw. dispergierbar. Es handelt sich hierbei um lineare oder verzweigte Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid und/oder Isobutylenoxid, die eine Blockstruktur besitzen oder die auch statistisch aufgebaut sein können. Die Endgruppen der Polyalkylenoxide können gegebenenfalls verschlossen sein. Hierunter 25 soll verstanden werden, daß die freien OH-Gruppen der Polyalkylenoxide verethert und/oder verestert und/oder aminiert und/oder mit Isocyanaten umgesetzt sein können.

- Als Bestandteil pulverförmiger Waschmittel eignen sich auch anionische Tenside, wie C<sub>8</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>12</sub>-bis 30 C<sub>16</sub>-Alkansulfonate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfate, C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C<sub>12</sub>-bis C<sub>16</sub>-Alkanole. Pulverförmige Waschmittel enthalten üblicherweise 5 bis 20 Gew.-% eines Tensids oder einer Mischung von Tensiden.

35

Die pulverförmigen Waschmittel können außerdem gegebenenfalls Polycarbonsäuren bzw. deren Salze enthalten, beispielsweise Weinsäure oder Zitronensäure.

- 40 Ein weiterer wichtiger Bestandteil in Waschmittelformulierungen sind Inkrustierungsinhibitoren. Bei diesen Stoffen handelt es sich beispielsweise um Homopolymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. um Copolymerisate, z.B. Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Methacrylsäure bzw. um Copolymerisate von I) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit II) Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylestern, Allylestern, Itaconsäureestern, 45



Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Methylenmalonsäureestern, Crotonsäure und Crotonsäureestern. Außerdem kommen Copolymere aus Olefinen und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylethern in Betracht. Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate beträgt 1 000 bis 5 100 000. Die Inkrustationsinhibitoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in Waschmitteln verwendet.

Weitere Mischungsbestandteile von Waschmitteln können auch Korrosionsinhibitoren, monomere, oligomere und polymere Phosphonate, 10 Ethersulfonate auf der Basis von ungesättigten Fettalkoholen, z.B. Oleylalkoholethoxylatbutylether und deren Alkalisalze, sein. Pulverförmige Waschmittel können gegebenenfalls auch Zeolithe enthalten, z.B. in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%. Die Waschmittelformulierungen können gegebenenfalls auch Bleichmittel 15 halten. Sofern Bleichmittel eingesetzt werden, betragen die üblicherweise angewendeten Mengen 3 bis 25 Gew.-%. Das bekannteste Bleichmittel ist beispielsweise Natriumperborat. Außerdem können die Waschmittelformulierungen ggf. noch Bleichaktivatoren, Weichmacher, Entschäumer, Parfüm, optische Aufheller und Enzyme 20 enthalten. Stellmittel, wie Natriumsulfat, können gegebenenfalls in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% in Waschmitteln enthalten sein.

Die beschriebenen Pfropfpolymerisate können auch als Zusatz zu 25 Flüssigwaschmitteln verwendet werden. Die Flüssigwaschmittel enthalten als Abmischkomponente flüssige oder auch feste Tenside, die in der Waschmittelformulierung löslich oder zumindest dispergierbar sind. Der Tensidgehalt von Flüssigwaschmitteln liegt üblicherweise in dem Bereich von 15 bis 50 Gew.-%. Als Ten- 30 side kommen hierfür die Produkte in Betracht, die auch in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt werden, sowie flüssige Polyalkylenoxide bzw. polyalkoxylierte Verbindungen. Falls die Pfropfpolymerisate mit den übrigen Bestandteilen des Flüssigwaschmittels nicht direkt mischbar sind, kann man mit Hilfe gerin- 35 ger Menge an Lösungsvermittlern, z.B. Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösemittels, z.B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol, eine homogene Mischung herstellen.

40 Die Pfropfpolymerisate eignen sich außerdem als Zusatz beim Nachbehandeln von Textilgut, insbesondere synthetische Fasern enthaltendem Textilgut. Sie werden zu diesem Zweck dem letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus zugesetzt, wobei der Zusatz entweder zusammen mit einem an dieser Stelle üblicherweise angewendeten 45 Wäscheweichspüler erfolgen kann oder - falls ein Weichspüler nicht erwünscht ist - allein anstelle des Weichspülers. Die Einsatzmengen betragen 0,01 bis 0,3 g/l Waschflotte. Die

Verwendung der Pfropfpolymerisate im letzten Spülbad eines Waschmaschinenzyklus hat den Vorteil, daß die Wäsche beim nächsten Waschzyklus weit weniger von abgelösten Schmutzteilen, die in der Waschflotte vorhanden sind, angeschmutzt wird als ohne den

5 Zusatz des Vergrauungsinhibitors bei der vorausgegangenen Wäsche.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate zeichnen sich dadurch aus, daß sowohl die Vergrauung wirksam vermindert als auch der Schmutz gut abgelöst wird (guter Soil Release). Diese

10 Eigenschaftskombination weisen die Verbindungen des Standes der Technik nicht auf.

Beispiele:

15 Die in den Beispielen angegebenen % sind Gew.-%.

Die K-Werte der Pfropfpolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13. 58-64 und 71-74 (1932) in Aceton bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von

20 1 Gew.% gemessen.

#### 1. Herstellung der Pfropfpolymerisate

Das verwendete Polyethylenglykol hatte ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 6000. Es wurde Pluriol® E 6000 von BASF verwendet.

25

##### Pfropfpolymerisat 1:

30 In einem Polymerisationsgefäß wurden 40 g Polyethylenglykol vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei 100°C ein Zulauf aus 45 g Vinylacetat und 15 g N-Vinylcaprolactam in 6 Stunden und gleichzeitig ein weiterer Zulauf von 0,75 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in

35 2,25 g Essigsäureethylester, in 7 Stunden zugetropft. Nach vollständiger Zugabe beider Zuläufe wurde noch 2 Stunden bei 100°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde noch dreimal jeweils 0,3 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 0,9 g Essigsäureethylester, zugegeben und jeweils 2 Stunden nachpolymerisiert. Während der

40 Polymerisation wurde mit Wasser verdünnt. Im Anschluß wurde der Essigsäureethylester durch Destillation entfernt. Das Produkt war eine goldgelbe, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 75,6% und einem K-Wert von 24,4.

## Pfropfpolymerisat 2:

In einem Polymerisationsgefäß wurden 40 g Polyethylenglykol vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei 100° C ein Zulauf aus 40 g Vinylacetat und 20 g N-Vinylcaprolactam in 6 Stunden und gleichzeitig ein weiterer Zulauf von 0,75 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 2,25 g Essigsäureethylester, in 7 Stunden zugetropft. Nach vollständiger Zugabe beider Zuläufe wurde noch 2 Stunden bei 100°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde noch dreimal jeweils 0,3 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 0,9 g Essigsäureethylester, zugegeben und jeweils 2 Stunden nachpolymerisiert. Während der Polymerisation wurde mit Wasser verdünnt. Im Anschluß wurde der Essigsäureethylester durch Destillation entfernt. Das Produkt war eine orangerote, klare Lösung mit einem Feststoffgehalt von 76,6% und einem K-Wert von 20,3.

## Pfropfpolymerisat 3:

In einem Polymerisationsgefäß wurden 40 g Polyethylenglykol vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei 100°C ein Zulauf aus 40 g Vinylacetat in 4 Stunden, anschließend ein Zulauf von 20 g N-Vinylcaprolactam in 2h und gleichzeitig ein weiterer Zulauf von 0,75 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 2,25 g Essigsäureethylester, in 7 Stunden zugetropft. Nach vollständiger Zugabe aller Zuläufe wurde 2 Stunden bei 100°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde noch dreimal jeweils 0,3 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 0,9 g Essigsäureethylester, zugegeben und jeweils 2 Stunden nachpolymerisiert. Nach der Polymerisation wurde mit Wasser verdünnt. Im Anschluß wurde der Essigsäureethylester durch Destillation entfernt. Das Produkt war eine orange, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 38,5% und einem K-Wert von 24,2.

## 35 Pfropfpolymerisat 4:

In einem Polymerisationsgefäß wurden 40 g Polyethylenglykol vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei 100°C ein Zulauf aus 5 g N-Vinylcaprolactam in 30 min, anschließend ein Zulauf von 55 g Vinylacetat in 5,5 Stunden und gleichzeitig ein weiterer Zulauf von 0,75 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 2,25 g Essigsäureethylester, in 7 Stunden zugetropft. Nach vollständiger Zugabe aller Zuläufe wurde 2 Stunden bei 100°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde noch dreimal jeweils 0,3 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 0,9 g Essigsäureethylester, zugegeben und jeweils 2 h nachpolymerisiert. Nach der Polymerisation wurde mit Wasser verdünnt. Im An-

schluß wurde der Essigsäureethylester durch Destillation entfernt. Das Produkt war eine gelbe, klare Lösung mit einem Feststoffgehalt von 76,2% und einem K-Wert von 24,4.

#### 5 Pfropfpolymerisat 5:

In einem Polymerisationsgefäß wurden 40 g Polyethylenglykol vorgelegt und unter Rühren und leichtem Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wurde bei 100°C ein Zulauf aus 15 g N-Vinylcarbolactam in 1,5 Stunden, anschließend ein Zulauf von 45 g Vinylacetat in 4,5 Stunden und gleichzeitig ein weiterer Zulauf von 0,75 g tert.-Butylperoctoat, in 2,25 g Essigsäureethylester gelöst, in 7 Stunden zugetropft. Nach vollständiger Zugabe aller Zuläufe wurde 2 Stunden bei 100°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde noch dreimal jeweils 0,3 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 0,9 g Essigsäureethylester, zugegeben und jeweils 2 h nachpolymerisiert. Nach der Polymerisation wurde mit Wasser verdünnt. Im Anschluß wurde der Essigsäureethylester durch Destillation entfernt. Das Produkt war eine gelbe, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 76,9% und einem K-Wert von 23,5.

#### 2. Untersuchung der vergrauungsinhibierenden Wirkung

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der Pfropfpolymerisate wurden folgendermaßen geprüft: Polyesterprüfgewebe wurde zusammen mit einem Standardschmutzgewebe einer Reihe von 3 Wäschen unterzogen. Das Schmutzgewebe wurde nach jeder Wäsche erneuert, wobei das Testgewebe nach jeder Wäsche stärker anschnitzte. Das Maß für die Vergrauung war der Weißgrad der weißen Prüfgewebe vor und nach der Wäsche. Der Weißgrad des Testgewebes nach der 3. Wäsche diente zur Beurteilung des Anschmutzungsgrads. Der Weißgrad wurde durch photometrische Messung der Remission an einem Photometer Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm ermittelt (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033). Die Werte wurden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert.

Das bei den Versuchen verwendete Testwaschmittel war ein Pulver-Waschmittel und hatte folgende Zusammensetzung.

40	C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> -Alkylbenzolsulfonat	5,0 %
	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Talgfettalkohol mit 7	5,0 %
	Moläquiv. Ethylenoxid umgesetzt	
	Seife	1,4 %
	Zeolith A	30,0 %
45	Polycarboxylat	5,8 %
	Natriummetasilikat · 5 H <sub>2</sub> O	3,6 %
	Natriumcarbonat	14,0 %

20

- Natriumsulfat 6,0 %  
 Natriumperborat · 4 H<sub>2</sub>O 21,0 %  
 Tetraacetylethylendiamin (TAED) 6,0 %  
 Carboxymethylcellulose Na-Salz 1,2 %  
 5 Pfropfpolymerisat wie beschrieben  
 1,0 %

Die Waschbedingungen waren wie folgt:

- 10 Prüfgerät: Launder-O-meter  
 Wasserhärte: 3,0 mmol/l  
 (Molverhältnis Ca : Mg = 3:1)  
 Flottenverhältnis: 1 : 12,5  
 Versuchstemperatur: 60°C  
 15 Waschzeit: 30 min  
 Waschmittelkonzentration: 6,0 g/l  
 Polyesterprüfgewebe: 2,5 g PES 655 (Standardprüfgewebe  
 der Wäschereiforschungsanstalt  
 Krefeld)  
 20 Schmutzgewebe: 10 g WFK10C (Standardschmutzge-  
 webe der Wäschereiforschungsan-  
 stalt Krefeld)

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen. Im Vergleichsbeispiel 2  
 25 wurde ein Pfropfcopolymerisat gemäß EP-A 219 048, Spalte 5, Bei-  
 spiel 8 in Tabelle 1, verwendet.

Tabelle 1: Vergrauung

30	Beispiel 1)	Pfropfcopolymer	Remission [%]
	1V	ohne	40,1
	2V	wie in EP-A 219048, Nr. 8	73,1
	1	Pfropfcopolymerisat 1	74,3
	2	Pfropfcopolymerisat 3	69,2
35	Weißgrad vor der Wäsche		75,0

1) V zum Vergleich

### 40 3. Untersuchung der schmutzablösenden Wirkung (soil release)

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate wurden auf ihre schmutz-  
 ablösende Wirkung untersucht. Dazu wurden Polyesterprüfgewebe mit  
 dem Testwaschmittel, welchem 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen  
 45 Pfropfpolymerisate zugesetzt wurde, dreimal gewaschen. Die so  
 vorbehandelten Gewebe wurden getrocknet und durch Auftropfen von  
 0,2 g gebrauchtem Motorenöl (Altöl) angeschmutzt. Nach einer Ein-  
 wirkzeit von 24 Stunden wurden die Testgewebe ohne und mit Zusatz

der Pfropfpolymerisate gewaschen. Das Maß für die schmutzablösenden Eigenschaften war der Weißgrad der Prüfgewebe vor und nach der Wäsche. Der Weißgrad wurde durch photometrische Messung der Remission wie zuvor unter Nr. 2 beschrieben am Photometer Elrepho 5 2000 bestimmt. Die Werte wurden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert.

Das bei den Versuchen verwendete Testwaschmittel war identisch mit dem bei Nr. 2 beschriebenen Waschmittel.

10

Die Waschbedingungen waren identisch mit den Bedingungen bei Nr. 2, wobei jedoch kein Schmutzgewebe und als Prüfgewebe 5 g Polyester 854 (Standardprüfgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld) verwendet wurde.

15

Tabelle 2 faßt die Ergebnisse zusammen. Im Vergleichsbeispiel 2 wurde wiederum das Pfropfcopolymerisat gemäß EP-A 219 048, Spalte 5, Beispiel 8 in Tabelle 1, verwendet.

20 Tabelle 2: Schmutzablösender Effekt (Soil release)

Beispiel 1)	Pfropfcopolymerisat	Remission [%]
3V	ohne	33,8
4V	wie in EP-A 219048, Nr. 8	40,7
25 5	Pfropfcopolymerisat 1	55,9
6	Pfropfcopolymerisat 3	65,8
7	Pfropfcopolymerisat 5	64,1
Weißgrad vor der Wäsche		79,7

30 1) V zum Vergleich

Die Tabellen zeigen, daß ohne vergrauungsinhibierende Zusätze sowohl starke Vergrauung eintritt (Beispiel 1V) als auch der Schmutz schlecht abgelöst wird (Beispiel 3V).

35

Die Vergrauungsinhibitoren des Standes der Technik können zwar die Vergrauung wirksam vermindern (Beispiel 2V), haben jedoch nur eine unzureichende schmutzablösende Wirkung (Beispiel 4V).

40 Dagegen zeichnen sich die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate dadurch aus, daß sowohl die Vergrauung wirksam vermindert als auch der Schmutz gut abgelöst wird. Die Verbesserung des Soil Release konnte demnach unter Erhalt der guten Vergrauungsinhibierung erzielt werden.

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten, die erhältlich sind durch  
5 Polymerisation von
- A) 10 bis 95 Gew.-% Pfropfmonomeren A) enthaltend, bezogen auf A),
- 10 a) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines Vinylesters,  
b) 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines N-Vinyllactams,  
c) 0 bis 90 Gew.-% mindestens eines anderen, mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- 15 d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen im Molekül
- in Gegenwart von
- 20 B) 5 bis 90 Gew.-% mindestens eines Polymerisates B), ausgewählt aus Polyalkylenoxiden, die mindestens 3 Einheiten eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids enthalten, und Polytetrahydrofuranen, die mindestens 3 Tetramethylenoxideinheiten
- 25 enthalten, und deren Mischungen,
- als Vergrauungsinhibitoren beim Waschen und Nachbehandeln von Textilgut.
- 30 2. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach Anspruch 1, wobei als Vinylester a) Vinylacetat oder Vinylpropionat oder deren Mischungen verwendet werden.
3. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis  
35 2, wobei als N-Vinyllactam b) N-Vinylcaprolactam verwendet wird.
4. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis  
40 3, wobei nach erfolgter Polymerisation der Pfropfmonomeren A) in Gegenwart der Polymerisate B), die aufgepropften Vinylester a) des Propfpolymerisates zumindest teilweise hydrolysiert werden.

## 23

5. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Polymerisat B) Polyalkylenoxide eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 200 bis 50 000 verwendet werden.
- 5 6. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Polymerisat B) Polyethylenglykole verwendet werden.
- 10 7. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Pfropfpolymerisate einen K-Wert von 5 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher an einer 1 gew.-%igen Lösung in Aceton bei 25°C) haben.
- 15 8. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das Textilgut Synthefasern enthält.
9. Verwendung von Pfropfpolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 7 als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln.
- 20 10. Waschmittel auf der Basis von Tensiden, Gerüststoffen und gegebenenfalls anderen üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als vergrauungsinhibierenden Zusatz 0,1 bis 5 Gew.-% der Propfcopolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 enthalten.
- 25

30

35

40

45



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10000

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37 C08F283/06 C08L51/08 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L C11D C02F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 746 456 A (KUD ALEXANDER ET AL) 24 May 1988 (1988-05-24) * Ansprüche 1-15 * column 1, line 26-40 ---	1-10
X	WO 91 19778 A (BASF AG) 26 December 1991 (1991-12-26) * Zusammenfassung ; Seite 1, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 4 ; Seite 7, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 41 * page 5, line 36-40 --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2001

Date of mailing of the international search report

05/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCI/EP 01/I0000

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 18375 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); KOLTER KARL (DE); SANNER AXEL (DE) 6 April 2000 (2000-04-06) cited in the application * Ansprüche 5, 1-22 ; Seite 16, Zeile 44 - Seite 17, Zeile 38 * page 11, line 36-41	1-10
Y	EP 0 953 347 A (BASF AG) 3 November 1999 (1999-11-03) * Seite 2, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 12 * abstract; claims 1-9	1-10
Y	US 4 612 352 A (SCHAEFER PAUL ET AL) 16 September 1986 (1986-09-16) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-24 ; Spalte 5, Zeile 25-41 ; Beispiele * column 6, line 63 -column 7, line 63	1-10
A	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27 February 1990 (1990-02-27) cited in the application the whole document	1-10
A	US 5 318 719 A (HUGHES KATHLEEN A ET AL) 7 June 1994 (1994-06-07) column 2, line 40 -column 3, line 47; claims 1-9	1-10
P,A	EP 1 125 954 A (BASF AG) 22 August 2001 (2001-08-22) * Ansprüche 1,7 * page 7, line 51 -page 10, line 16	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10000

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4746456	A	24-05-1988	DE 3536530 A1	23-04-1987
			AT 53065 T	15-06-1990
			CA 1269013 A1	15-05-1990
			DE 3671470 D1	28-06-1990
			EP 0219048 A2	22-04-1987
			JP 2031044 C	19-03-1996
			JP 7065073 B	12-07-1995
			JP 62095399 A	01-05-1987
WO 9119778	A	26-12-1991	DE 4019418 A1	02-01-1992
			WO 9119778 A1	26-12-1991
WO 0018375	A	06-04-2000	DE 19844903 A1	06-04-2000
			DE 19905906 A1	17-08-2000
			DE 19931667 A1	11-01-2001
			WO 0018375 A1	06-04-2000
			EP 1124541 A1	22-08-2001
EP 0953347	A	03-11-1999	DE 19814739 A1	07-10-1999
			EP 0953347 A2	03-11-1999
			JP 11343250 A	14-12-1999
			US 6271307 B1	07-08-2001
US 4612352	A	16-09-1986	AT 21109 T	15-08-1986
			BR 8303606 A	14-02-1984
			CA 1221183 A1	28-04-1987
			DE 3364940 D1	04-09-1986
			EP 0098803 A1	18-01-1984
			ES 523856 D0	16-12-1984
			ES 8502136 A1	16-03-1985
			JP 1962762 C	25-08-1995
			JP 6086503 B	02-11-1994
			JP 59062614 A	10-04-1984
			ZA 8304889 A	28-03-1984
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 5318719	A	07-06-1994	US 5420211 A	30-05-1995
			AT 137774 T	15-05-1996
			AU 648998 B2	12-05-1994
			AU 6682990 A	30-05-1991
			BR 9005895 A	24-09-1991
			CA 2029631 A1	23-05-1991
			CN 1051916 A	05-06-1991
			CN 1083492 A	09-03-1994
			DE 69026908 D1	13-06-1996
			DE 69026908 T2	24-10-1996
			EG 19371 A	29-06-1995
			EP 0429307 A2	29-05-1991
			FI 905754 A	23-05-1991
			HU 209731 B	28-10-1994
			IE 904217 A1	22-05-1991
			IL 96410 A	26-08-1994
			JP 3177406 A	01-08-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/10000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5318719	A	MX 173435 B NO 905015 A NZ 236171 A PL 164416 B1 PT 95966 A TR 26387 A ZA 9009329 A	02-03-1994 23-05-1991 23-12-1992 29-07-1994 13-09-1991 15-03-1995 31-07-1991
EP 1125954	A	22-08-2001	
		DE 10005942 A1 CN 1308091 A EP 1125954 A2 JP 2001261754 A US 2001018489 A1	16-08-2001 15-08-2001 22-08-2001 26-09-2001 30-08-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II - Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10000

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/37 C08F283/06 C08L51/08 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L C11D C02F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bezt. Anspruch Nr.
X	US 4 746 456 A (KUD ALEXANDER ET AL) 24. Mai 1988 (1988-05-24) * Ansprüche 1-15 * Spalte 1, Zeile 26-40 ---	1-10
X	WO 91 19778 A (BASF AG) 26. Dezember 1991 (1991-12-26) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 4; Seite 7, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 41 * Seite 5, Zeile 36-40 --- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2290 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo fa,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10000

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 18375 A (LEINENBACH ALFRED ; BASF AG (DE); KOLTER KARL (DE); SANNER AXEL (DE) 6. April 2000 (2000-04-06) in der Anmeldung erwähnt * Ansprüche 5, 1-22 ; Seite 16, Zeile 44 - Seite 17, Zeile 38 * Seite 11, Zeile 36-41 ----	1-10
Y	EP 0 953 347 A (BASF AG) 3. November 1999 (1999-11-03) * Seite 2, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 12 * Zusammenfassung; Ansprüche 1-9 ----	1-10
Y	US 4 612 352 A (SCHAEFER PAUL ET AL) 16. September 1986 (1986-09-16) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-24 ; Spalte 5, Zeile 25-41 ; Beispiele * Spalte 6, Zeile 63 -Spalte 7, Zeile 63 ----	1-10
A	US 4 904 408 A (KUD ALEXANDER ET AL) 27. Februar 1990 (1990-02-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-10
A	US 5 318 719 A (HUGHES KATHLEEN A ET AL) 7. Juni 1994 (1994-06-07) Spalte 2, Zeile 40 -Spalte 3, Zeile 47; Ansprüche 1-9 ----	1-10
P,A	EP 1 125 954 A (BASF AG) 22. August 2001 (2001-08-22) * Ansprüche 1,7 * Seite 7, Zeile 51 -Seite 10, Zeile 16 -----	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4746456	A	24-05-1988	DE 3536530 A1	23-04-1987
			AT 53065 T	15-06-1990
			CA 1269013 A1	15-05-1990
			DE 3671470 D1	28-06-1990
			EP 0219048 A2	22-04-1987
			JP 2031044 C	19-03-1996
			JP 7065073 B	12-07-1995
			JP 62095399 A	01-05-1987
WO 9119778	A	26-12-1991	DE 4019418 A1	02-01-1992
			WO 9119778 A1	26-12-1991
WO 0018375	A	06-04-2000	DE 19844903 A1	06-04-2000
			DE 19905906 A1	17-08-2000
			DE 19931667 A1	11-01-2001
			WO 0018375 A1	06-04-2000
			EP 1124541 A1	22-08-2001
EP 0953347	A	03-11-1999	DE 19814739 A1	07-10-1999
			EP 0953347 A2	03-11-1999
			JP 11343250 A	14-12-1999
			US 6271307 B1	07-08-2001
US 4612352	A	16-09-1986	AT 21109 T	15-08-1986
			BR 8303606 A	14-02-1984
			CA 1221183 A1	28-04-1987
			DE 3364940 D1	04-09-1986
			EP 0098803 A1	18-01-1984
			ES 523856 D0	16-12-1984
			ES 8502136 A1	16-03-1985
			JP 1962762 C	25-08-1995
			JP 6086503 B	02-11-1994
			JP 59062614 A	10-04-1984
			ZA 8304889 A	28-03-1984
US 4904408	A	27-02-1990	DE 3711318 A1	20-10-1988
			DE 3882409 D1	26-08-1993
			EP 0285038 A2	05-10-1988
			JP 2541617 B2	09-10-1996
			JP 63260995 A	27-10-1988
US 5318719	A	07-06-1994	US 5420211 A	30-05-1995
			AT 137774 T	15-05-1996
			AU 648998 B2	12-05-1994
			AU 6682990 A	30-05-1991
			BR 9005895 A	24-09-1991
			CA 2029631 A1	23-05-1991
			CN 1051916 A	05-06-1991
			CN 1083492 A	09-03-1994
			DE 69026908 D1	13-06-1996
			DE 69026908 T2	24-10-1996
			EG 19371 A	29-06-1995
			EP 0429307 A2	29-05-1991
			FI 905754 A	23-05-1991
			HU 209731 B	28-10-1994
			IE 904217 A1	22-05-1991
			IL 96410 A	26-08-1994
			JP 3177406 A	01-08-1991

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II - Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5318719 A		MX 173435 B	02-03-1994
		NO 905015 A	23-05-1991
		NZ 236171 A	23-12-1992
		PL 164416 B1	29-07-1994
		PT 95966 A	13-09-1991
		TR 26387 A	15-03-1995
		ZA 9009329 A	31-07-1991
EP 1125954 A	22-08-2001	DE 10005942 A1	16-08-2001
		CN 1308091 A	15-08-2001
		EP 1125954 A2	22-08-2001
		JP 2001261754 A	26-09-2001
		US 2001018489 A1	30-08-2001